Zur Kenntnis
des
Phenolphtaleïns.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
hohen philosophischen Fakultät
der
Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen
vorgelegt von

Albert Fuchs
aus Bretten (Baden).

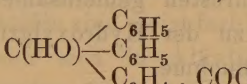
Tag der mündlichen Prüfung: 30. Juli 1895.

Erlangen.
K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.
1896.

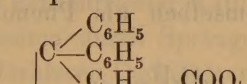
Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Otto Fischer ausgeführt und spreche ich meinem hochverehrten Lehrer für die Anregung zu dieser Arbeit und liebenswürdige Beratung bei derselben hiermit meinen herzlichsten Dank aus.

Einleitung.

Im Jahre 1871 erhielt A. v. Baeyer[1]) durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Phenole eine Reihe von Verbindungen, die er mit dem Namen Phtaleïne bezeichnete und sie als Derivate der unbeständigen Triphenylcarbinolorthocarbonsäure,

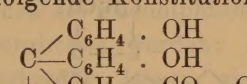


beziehungsweise des Lactons derselben, des Diphenylphtalids oder Phtalophenons



bezeichnete.

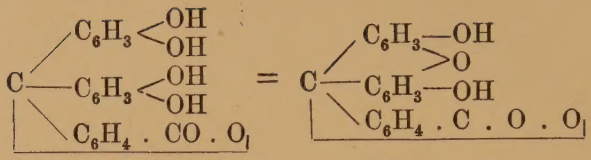
So schrieb A. v. Baeyer dem Phenolphtaleïn, das er durch Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Phenol erhielt, folgende Konstitution zu



und wies nach, dass der Methankohlenstoff zu den Phenolhydroxyden die Parastellung einnimmt. Das Fluorescëin wurde als Anhydrid des Resorcinphtaleïns bezeichnet;

---

1) Annal. d. chem. 183[1], 202,[36.153]. 212,[340].



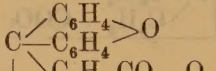
Rescorcinphtaleïn Fluorescëin

doch konnte die Stellung des Methankohlenstoff gegenüber den Säurestoffgruppen der Resorcinreste nicht bestimmt festgestellt werden.

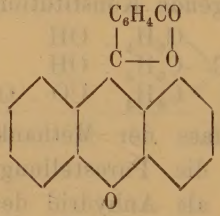
E. Knecht[1]) kam dann 1882 zu der Ansicht, dass bei der Bildung von Fluorescëin das Phtalsäuremolekül in die dritte noch freie Methastellung der beiden Resorcinmoleküle eingriffe.

R. Meyer[2]) brachte dann den bestimmten Nachweis, dass im Fluorescëin der Methankohlenstoff zu dem den beiden Resorcinresten gemeinsamen Sauerstoffatom die Orthostellung, zu der Hydroxylgruppe eines jeden die Parastellung einnehme.

Er kannte ferner eine von A. v. Baeyer als Nebenprodukt bei der Phenolphtaleïnschmelze aufgefundenen und von demselben als Phenolphtaleïnanhydrid bezeichtnete[3])



neutrale Verbindung und gab derselben als Muttersubstanz der Fluorescëine den Namen Fluoran.

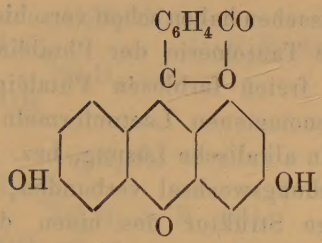


Fluoran.

1) Ber. 15 [1068], Ber. 15 [1375].

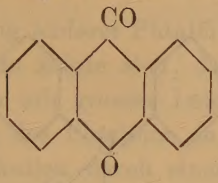
2) Ber. 21 [3376].

3) Liebigs Ann. d. Chem. 212 [349].



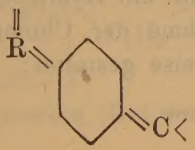
Fluorescëin-Dioxylfluoran

welch erste Verbinduug dem Xanthon nahe steht:

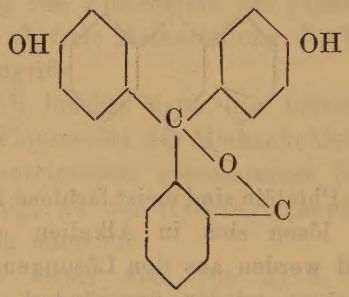


Die freien Phtalëin sind meist farblose krystallinische Körper. Sie lösen sich in Alkalien mit intensiven Färbungen und werden aus den Lösungen durch Säuren, selbst Kohlensäure wieder unverändert ausgeschieden. Durch Zusatz von konzentrierter Kalilauge verschwinden die Färbungen, indem durch Sprengung der Anhydridgruppe Salze der farblosen Carbinolcarbonsäuren gebildet werden; beim Verdünnen mit Wasser erscheinen die Färbungen wieder.

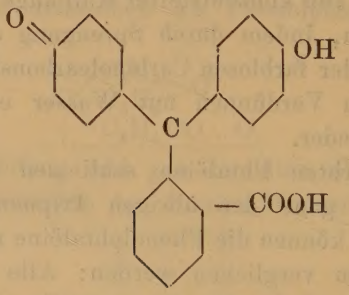
Die gefärbten Phtaleine schliessen sich in ihren Eigenschaften ganz den übrigen Triphenylmethanfarbstoffen an; so können die Phenolphtaleine mit den Resolsäurefarbstoffen verglichen werden: Alle die Di- und Triphenylmethanfarbstoffe lassen sich aber unschwer dem Chinontypus einreihen, indem sie nach Ansicht vieler Chemiker eine chromophore Gruppe enthalten, welche folgendermassen konstituiert sein kann:



Diese Thatsachen haben schon verschiedene Chemiker veranlasst, eine Tautomerie der Phtaleïne anzunehmen. Während den freien farblosen Phtaleïnen die bisher allgemein angenommenen Lactonformeln zukämen, sei der Übergang in alkalische Lösung, bez. die Salzbildung mit einem Bindungswechsel verbunden, durch welchen die chinonartige Struktur des einen der Phenolreste herbeigeführt wurde. So schreibt Friedländer[1]) dem Phenolphtaleïn nur im freiem Zustande die Lactonformel zu,

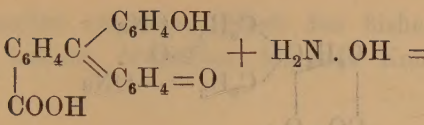


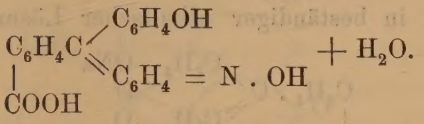
in den gefärbten Salzen aber die Chinonformel.



Eine experimentelle Stütze erhielt diese Auffassung durch Friedländer, welcher im Jahre 1893 fand, dass die Phtaleïne in ihren gefärbten alkalischen Lösungen nach Art der Chinone mit Hydroxylamin reagieren, was sich bei der Annahme der Chinonformel für Phenolphtaleïn folgenderweise gestaltet:

1) Ber. 26, [172] u. [2258].



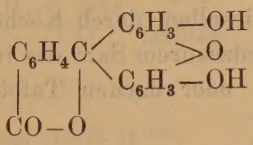


Oxim des Phenolphtaleïns.

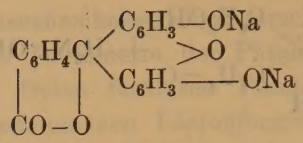
Bei der Prüfung anderer Phtaleïne auf ihr Verhalten gegen Hydroxylamin zeigte sich, dass die Oximbildung im Allgemeinen da mit grosser Leichtigkeit erfolgt, wo sich der Übergang des Phtaleïns in ein chinoides Salz beim Lösen in Alkalien durch einen charakteristischen Farbenumschlag zu erkennen giebt.

Die rotgelbe Farbe des freien Fluorescëins ist nicht so sehr von der seiner Salze verschieden, dass man bei letzteren bestimmt eine andere Konstitution annehmen sollte. In der That wirkt auch Hydroxylamin auf die rotgelbe, alkalische Fluorescëinlösung nicht ein.

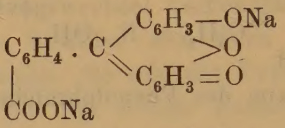
Bekannt ist aber, dass sich Fluorescëin in sehr konzentrierter heisser Lauge mit intensiv violetter Farbe löst, welche der des Phenolphtaleïns entspricht; auf diese Lösung reagiert Hydroxylamin sehr leicht, doch konnte ein Oxim nicht isoliert werden. Hiernach scheint es, dass dem Fluorescëin im freien Zustande und in seinen beständigen Salzen die bisher übliche Formel zukommt, dass aber die Salze auch in einer labilen Chinonform auftreten können.



Fluorescëin (frei rotgelb).



Fluorescëin in beständiger alkalischer Lösung rotgelb.



Fluorescëin in unbeständiger alkalischer Lösung violett.

Nach diesen Anschauungen wären die Phtaleïne in drei Gruppen einzuteilen:[1])

Die eine Gruppe, welche farblose Phtaleïne umfasst, nennen wir Leuko-phtaleïne; dieselben besitzen wahrscheinlich die früher für die Phtaleïne angenommenen Lactonformeln Baeyers; hierhin gehören Dimethylanilinphtaleïn, Phtalophenon, Fluorescëinanilid und Gallëinanilid.

Die zweite Gruppe bilden die chinoiden Phtaleïne, welche sowohl an und für sich als auch in ihren einfachen Abkömmlingen z. B. Salzen, Äther und einfachen Substitutionsprodukten gefärbt sind; Typen dieser Phtaleïne sind Fluorescëin und Gallëin, von welchen man eine einfache Modifikation noch nicht kennt.

Endlich drittens die Tautophtaleïne, welche gefärbte Salze geben, frei aber farblos sind — Phenolphtaleïn — Orcëinphtaleïn.

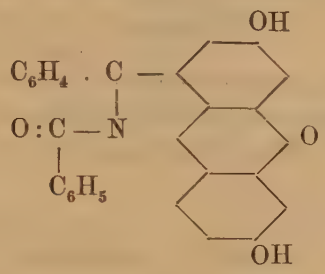
Der Lactonring der Phtaleïne zeigt eine bemerkenswerte Reaktionsfähigkeit gegen aromatische Amine.

Die ersten Versuche in dieser Hinsicht wurden von den Herren Prof. Dr. O. Fischer und E. Hepp[2]) ausgeführt, indem dieselben durch Kochen von Fluorescëin mit Anilin und salzsaurem Salz das in farblosen wasserhellen Blättchen oder flachen Tafeln krystallisierende

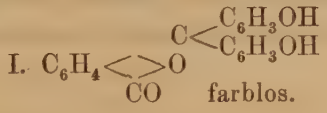
1) Ber. 27 [2790].

2) Ber. 26 [2236. 3077]

Fluorescëinanilid erhielten. Nach den bisherigen Anschauungen kommt demselben folgende Konstitutionsformel zu:

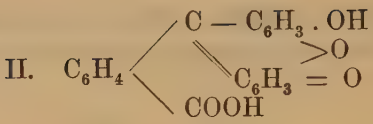


Es ist wohl keineswegs erklärlich, dass eine Substanz von solcher Zusammensetzung farblos ist, wenn man an dem Prinzip festhält, dass die gefärbten Fluorescëine ihre Färbung der xanthonähnlichen Atomgruppierung verdanken. Auch wenn man annehmen wollte, dass die Anilidogruppe im Fluorescëinanilid ein anderes Sauerstoffatom z. B. den xanthonähnlich gebundenen Sauerstoff vertrete, könnte man sich die farblose Natur dieser Körper nicht erklären. Sie wird dagegen leicht begreiflich, wenn man mit Bernthsen[1]) und Dehnst[2]) die Färbung der Fluorescëinsalze darauf zurückführt, dass dieselben eine chinoide Formel besitzen und entgegen der Meinung Bernthsens dem Fluorescëin selbst, welches ja auch gefärbt ist, eine entsprechende Konstitutionsformel zulegt; es wäre dann ein intermediäres Fluorescëin der alten Formel anzunehmen, welches farblos sein müsste.



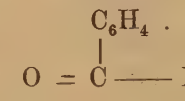
---

1) Chemiker-Zeitung (1892) 16 1956.
2) Chemiker-Zeitung (1892) 16 654.

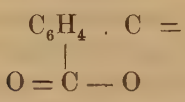
II. 

gefärbt.

Das farblose Fluorescëinanilid würde der ersten Formel entsprechen und würde sich dessen indifferente Natur durch die grössere Beständigkeit des Ringes



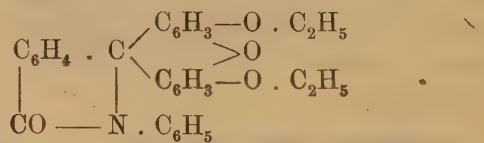
gegenüber



erklären lassen, da bei dem stickstoffhaltigem Ring die Wanderung eines Hydroxylwasserstoffs und Übergang in die chinoide Form so leicht nicht eintreten kann.

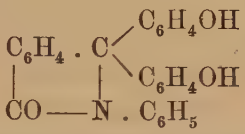
Die Anilide der Phtaleïne sind sämtlich farblos und geben auch farblose Alkalilösungen; die Lösung von Fluorescëinanilid in Alkali zeigt die charakteristische grüne Fluorescens. Aus der Farblosigkeit dieser Lösungen schliessen die Herren Professoren Dr. O. Fischer und E. Hepp, dass dem Aniliden nicht die chinoide Struktur zukommen könne.

Aus den Aniliden könnten ferner durch Einwirkung von Jodmethyl oder Äthyl die ebenfalls farblosen Diäthyl resp. Dimethyläther gewonnen werden und besitzt z. B. der Diäthyläther folgende Konstitution:

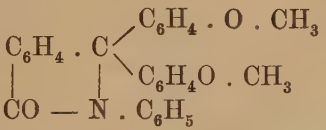


Diäthyläther von Fluorescëinanilid (farblos).

R. Albert[1]) stellte sodann auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Otto Fischer durch Kochen von Phenolphtaleïn mit Anilin und salzsaurem Salz das ebenfalls ganz farblose Phenolphtaleïnanilid dar und kommt demselbe folgende Formel zu:



Durch Einwirkung von Jodmethyl auf Phenolphtaleïnanilid in alkalischer Lösung erhielt R. Albert den ebenfalls farblosen Dimethyläther von folgender Konstitution:



Dimethyläther von Phenolphtaleïnanilid; farblos.

Zweck vorliegender Arbeit, die auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Otto Fischer ausgeführt wurde, ist, das Verhalten von Phenolphtaleïnanilid gegen Oxydationsmittel wie Reduktionsmittel zu untersuchen. Durch Kondensation verschiedener Homologen des Anilins, wie p-Toluidin, Benzylamin und α-Naphtylamin mit Phenolphtaleïn suchte man zu den Homologen des Phenolphtaleïnanilids zu gelangen.

Zum Schlusse wurde noch die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenolphtaleïn einer Untersuchung unterworfen.

---

1) Ber. 26 [3077].

Experimenteller Teil.

Die Darstellung von Phenolphtaleïnanilid[1]) wurde nach der Vorschrift von R. Albert auf folgende Weise ausgeführt: 10,0 g Phenolphtaleïn werden mit 40,0 g Anilin und 20,0 g salzsaurem Salz ungefähr sechs Stunden zum Sieden erhitzt, dann das überschüssige Anilin durch Wasserdampf entfernt und der Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen. Darauf wurde derselbe mit Alkohol ausgezogen, die Lösung mehrere Stunden mit Tierkohle gekocht und nach der Konzentration das Filtrat bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Kocht man nun auf, so fällt das Anilid in schönen glänzenden Nadeln aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus mässig verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt von 279° zeigen.

Der Körper ist leicht löslich in absolutem Alkohol, sowie in Eisessig, sehr wenig löslich in Wasser und färbt konzentrierte Schwefelsäure rötlich, die Lösung in Alkalien ist vollständig farblos, und auch beim Kochen mit Alkalien wird keine Spaltung im Phenolphtaleïn und Anilin bewirkt.

Berechet für die Formel:

$C_{26}H_{19}O_3N$ für C = 79,30%; H = 4,8%; N = 3,56%.

Gefunden wurde:

C = 79,3%; H = 5,2%; N = 3,7%.

1) Ber. 26 [3077].

Oxydation von Phenolphtaleïnanilid in Eisessig mittelst Chromsäure in essigsaurer Lösung bei Wasserbadtemperatur.

Nachdem eine Oxydation mit Kaliumpermanganat zu keinem Resultat führte, wurde dieselbe mit Chromsäure in Eisessig versucht und auf folgende Weise ausgeführt:

5,0 g Phenolphtaleïnanilid wurden in Eisessig gelöst und dieser Lösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich eine Lösung von 50,0 g Chromsäure in 50 ccm, 50 % Essigsäure in kleinen Portionen zugegeben, bis man an dem roten Fleck auf einer Silbermünze das Ende der Reaktion erkannte. Nachdem noch längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt worden war, wurde die Flüssigkeit eingedampft und mit Wasser versetzt. Da der ausgeschiedene Niederschlag schwer abzusaugen war, sich in Äther aber als löslich erwies, wurde die Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt und der letztere nach dem Trocknen abdestilliert. Man erhielt durch Chrom verunreinigte, grünlich gefärbte Krystallnadeln; zur Reinigung wurde die alkoholische Lösung einige Zeit mit Tierkohle gekocht und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhielt man rein weisse, filzige Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 193°. Dieselben sind in absolutem Alkohol leicht löslich, wie auch in Eisessig und Essigäther, unlöslich im Wasser.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

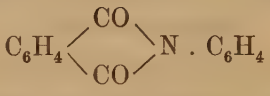
0,2141 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 15° C. und 724 mm Barometerstand 13,2 ccm Stickstoff.

Gefunden wurde = N = 6,15 %.

0,1572 g Substanz gaben 0,4361 CO_2 und 0,0592 H_2O.

Gefunden wurde: C = 75,65 %; H = 4,17 %.

Obige Zahlen würden einem Körper von der Zusammensetzung:



$$C_{14} . H_9 . O_2N$$

entsprechen, da dieser Körper nach der Berechnung 75,33 % Kohlenstoff, 4,04 Wasserstoff und 6,23 % Stickstoff enthält und Phenylphtalimid oder Phtalanil genannt wird, welches man durch Erhitzen gleicher Moleküle Phtalsäure und Anilin erhält. Das Phenolphtaleïnanilid würde also bei der Oxydation mittelst Chromsäure gespalten in Phtalanil und Kohlensäure und Wasser; es zeigt sich also unbeständig gegen starke Oxydationsmittel, was schon aus der Thatsache hervorgeht, dass das Phenolphtaleïnanilid bei der Oxydation mit Chromsäure bei Siedetemperatur vollständig in seine Komponenten zerlegt wird, wie ein Versuch gezeigt hat, da man nicht als Endresultat der Oxydation das Phtalanil erhalten konnte.

Reduktion von Phenolphtaleïnanilid

in amylalkoholischer Lösung mit metallischem Natrium nach Bamberger.

2,0 g Phenolphtaleïnanilid wurden in Aminalkohol gelöst und das Filtrat zum Sieden erhitzt; man brachte hierauf das dreifache der molekularen Menge metallisches Natrium in einem Kolben mit Rückflusskühler und gab allmählich in kleinen Portionen die siedende Lösung von Phenolphtaleïnanilid hinzu und hielt die Flüssigkeit bis zum Verschwinden des Natriums im Kochen. Der Amylalkohol wurde darauf mit Wasserdampf abgetrieben und die rotgefärbte Flüssigkeit nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Man erhielt einen gelben flockigen Niederschlag, der sich sowohl in Alkohol wie Äther mit grüner Fluorescens löste. Die Fluorescens

verschwand aber beim längeren Stehen vollständig. Man versuchte nun die Substanz aus Alkohol, Äther und Barzol umzukrystallisieren, doch konnten aus diesen Lösungsmitteln trotz längerem Stehen keine Krystalle erhalten werden, beim Abdampfen der Lösung erhielt man gelbes, schmieriges Harz.

Da man auf diese Weise zu keinem Resultate kam, wurde die Reduktion nach A. v. Baeyers Methode auf folgende Weise ausgeführt:

5,0 g Phenolphtaleïnanilid wurden im Eisessig gelöst und soviel Wasser zugefügt, dass sie dasselbe beim Kochen nicht mehr abschied. Alsdann wurden der siedenden Lösung von Phenolphtaleïnanilid das vierfache der berechneten Menge 2 % Natriumamalgam in kleinen Mengen zugefügt. Man trug dafür Sorge, dass die Flüssigkeit stets im Kochen blieb. Nachdem alles Natriumamalgam zugefügt war, wurde heiss filtriert und nach dem Erkalten mit Wasser ausgefällt.

Nach dem Absaugen des gefärbten Niederschlags wurde derselbe in alkoholischer Lösung mit Tierkohle einige Zeit gekocht und das Filtrat zur Krystallisation gebracht. Nach öfterem Umkrystallisieren erhielt man schwach gelblich gefärbte, nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 278°, was auf ein unverändertes Ausgangsprodukt schliessen liess. Nachdem auch dieser Versuch ein negatives Resultat hatte, wurde die Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von amorphem Phosphor im Einschlussrohr bei 150° ausgeführt. Auch dieser Versuch hatte ein negatives Resultat, da man nur harzige Produkte erhielt, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass starke Reduktionsmittel das Phenolphtaleïnanilid verharzen, während dasselbe von gelinderen nicht angegriffen wird.

Es wurde nun die Einwirkung von Brom auf Phenolphtaleïnanilid in alkoholischer wie wässriger, alkalischer

Lösung versucht, doch konnten keine positiven Resultate erzielt werden, da man wohl bromhaltige Körper erhielt, deren Analyse aber alle nicht den erwarteten Bromsubstitutionsprodukten von Phenolphtaleïnanilid entsprachen, da bei jeder Analyse zu wenig Brom gefunden wurde.

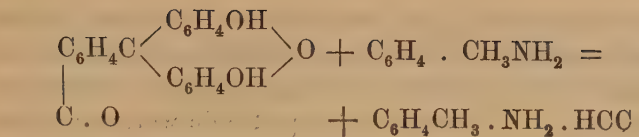
Wie schon am Schlusse der Einleitung erwähnt, wurden im folgenden Kondensationen von Phenolphtaleïn mit verschiedenen Homologen des Anilins ausgeführt und dabei folgende Resultate erzielt.

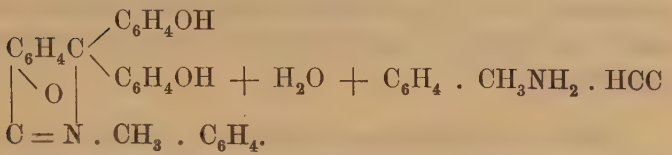
Einwirkung von p-Toluidin auf Phenolphtaleïn.

10,0 g Phenolphtaleïn wurden mit 40,0 g p-Toluidin und 20,0 g salzsaurem Salz ungefähr sechs Stunden im Ölbade auf 180° erhitzt, dann das überschüssige p-Toluidin durch Wasserdampf entfernt und der Rückstand zur Entfernung des salzsauren p-Toluidins mit warmem Wasser ausgewaschen. Darauf wurde der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht, die Lösung zur Entfärbung mit Tierkohle behandelt und das konzentrierte Filtrat bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Zur besseren Abscheidung des gelblich-weissen Niederschlags wurde die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abgesaugt und aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Nach wiederholtem Umkrystallisieren erhielt man schwach gelblichweise, nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 270°.

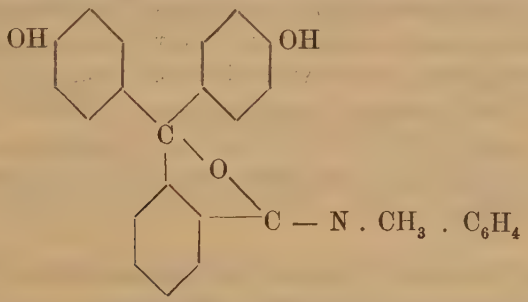
Der Körper ist leicht löslich in absolutem Alkohol, sowie Eisessig und Essigäther, schwerer in Äther, unlöslich in Wasser. Mit konzentrierter Schwefelsäure giebt derselbe Orangefärbung. Die Lösung in verdünnten Alkalien ist schwach rosa gefärbt, die Färbung verschwindet aber beim Kochen vollständig.

Die chemische Umsetzung findet unter Wasseraustritt nach folgender Gleichung statt:





Dem erhaltenen Phenolphtalëin-p-Toluid dürfte folgende Formel zukommen, wie auch die Analyse ergeben hat:



Die ausgeführte Analyse ergab folgendes Resultat:
0,1618 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 16° und 731 mm Barometerstand 5,2 ccm Stickstoff.

Berechnet: Gefunden:
für die Formel $C_{27} . H_{20}O_3N$:
$N = 3{,}43\,\%$. $N = 3{,}62\,\%$.

Berechnet für die Formel $C_{27}H_{20}O_3N$ sind:
$C = 79{,}60\,\%$. $H = 5{,}15\,\%$.

0,1188 g Substanz gaben 0,3474 g CO_2 u. 0,0583 g H_2O.
Gefunden wurde: $C = 79{,}74\,\%$; $H = 5{,}44\,\%$.

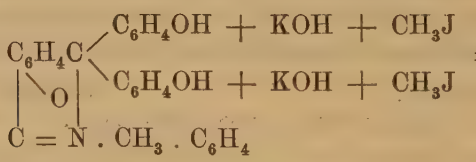
Einwirkung von Jodmethyl auf Phenolphtalëin-p-Toluid.

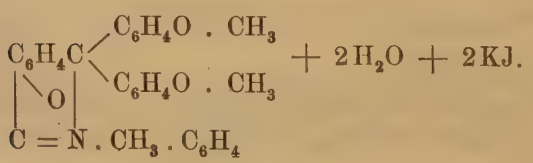
Durch das Vorhandensein von zwei Hydroxylgruppen im Phenolphtalëin-p-Toluid war die Möglichkeit gegeben, durch Eintritt von zwei Methylgruppen an Stelle

des Wasserstoffs der zwei Hydroxylgruppen zu dem Dimethyläther — von Phenolphtaleïn-p-Toluid zu gelangen. Der Versuch wurde auf folgende Weise ausgeführt: 5,0 g Phenolphtaleïn-p-Toluid wurden in Holzgeistlösung mit 1,5 g Ätzkali einige Zeit gekocht und nach dem Erkalten dem Filtrat etwa 4,5 g Jodmethyl zugegefügt.

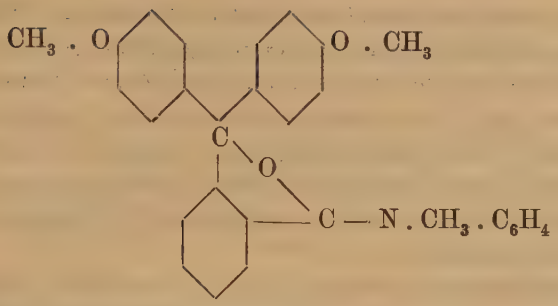
Nach mehrstündigem Sieden am Rückflusskühler wurde mit Wasser verdünnt, etwas Ätzkali zugefügt und der in weissen Flocken abgeschiedene Äther auf einem Filter gesammelt. Nach dem Trocknen wurde der Niederschlag aus wenig nicht zu verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Nach wiederholtem Umkrystallisieren erhielt man weisse, rhomboedrische Krystalle vom Schmelzpunkt 185°. Der Äther ist in absolutem Alkohol leicht löslich und färbt sich beim Aufbewahren etwas rötlich.

Der chemische Vorgang verläuft unter Abscheidung von Jodkalium nach folgender Gleichung:





Dem erhaltenen Dimethyläther von Phenolphtaleïn-p-Toluid kommt folgende Formel zu:



Die Analyse hatte folgendes Resultat:

0,1593 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 15° und einem Barometerstand von 728 mm 5 ccm Stickstoff.

Berechnet: Gefunden:

für die Formel $C_{29}H_{25}O_3N$:

$N = 3{,}22\,\%$. $N = 3{,}5\,\%$.

Berechnet für die Formel $C_{29}H_{25}NO_3$ sind:

$C = 80{,}00\,\%$; $H = 5{,}74\,\%$.

0,1795 g Substanz gaben 0,5278 g CO_2 u. 0,0960 g H_2O.

Gefunden wurde: $C = 80{,}16\,\%$; $H = 5{,}94\,\%$.

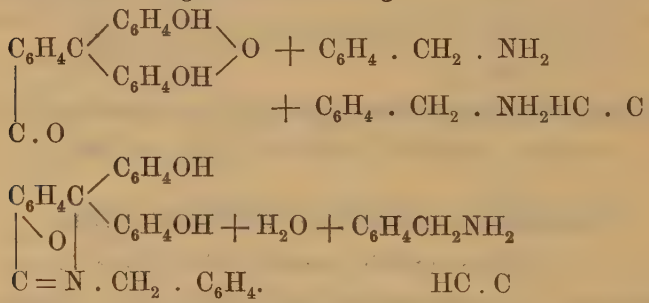
Einwirkung von Benzylamin auf Phenolphtalëin.

5,0 g Phenolphtalëin wurden mit 10,0 g Benzylamin und 5,0 g salzsaurem Salz ungefähr sechs Stunden im Ölbade auf 180° erhitzt; dann das überschüssige Benzylamin durch Wasserdampf entfernt und der gelbe, etwas harzige Rückstand mit warmem Wasser ausgewaschen, um das salzsaure Salz zu entfernen. Da sich das entstehende Phenolphtalëin-Benzylamid in verdünnter Natronlauge bei Erwärmen als löslich erwies, wurde versucht, auf diese Weise die harzigen Beimengungen zu entfernen. Das harzige Reaktionsprodukt wurde mit stark verdünnter Natronlauge ausgekocht und nach dem Erkalten das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Der ausgeschiedene Nieder-

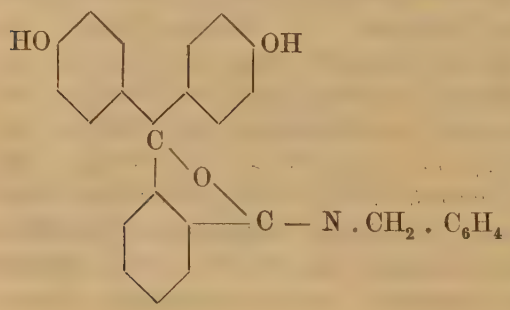
schlag wurde abgesaugt und zur Entfärbung in alkoholischer Lösung mit Tierkohle einige Stunden gekocht. Das Filtrat wurde eingeengt und nach Zusatz von etwas Wasser zur Krystallisation gebracht. Man konnte nur aus stark verdünnten alkoholischen Lösungen Krystalle erhalten. Nach längerem Stehen erhielt man aus den Lösungsmitteln rein weisse, nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 251°.

Der Körper ist leicht löslich in absolutem Alkohol und Eisessig, schwerer in Äther, unlöslich in Wasser; mit konzentrierter Schwefelsäure tritt ebenfalls Orangefärbung auf. Die Lösung in verdünnter Natronlauge ist schwach rötlich gefärbt; die Färbung verschwindet aber vollständig beim Kochen.

Der chemische Vorgang verläuft unter Wasseraustritt nach folgender Gleichung:



Dem Phenolphtalëin-Benzylamid dürfte folgende Formel zukommen, wie auch die Analyse ergab:



0,1968 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 15° und einem Barometerstand von 718 mm 6,4 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für die Formel $C_{27}H_{20}O_3N$:	
$N = 3{,}44\,\%$.	$N = 3{,}68\,\%$.

Berechnet für die Formel $C_{27}H_{20}O_3N$ sind:
$C = 79{,}8\,\%$. $H = 4{,}92\,\%$.

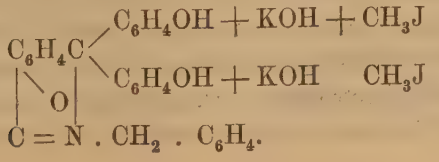
0,1650 g Substanz gaben 0,4826 g CO_2 u. 0,0796 g H_2O.
Gefunden wurde: $C = 79{,}76\,\%$; $H = 5{,}3\,\%$.

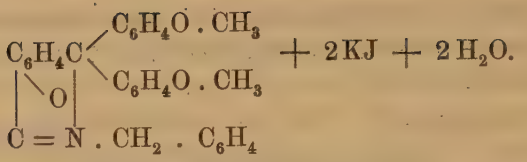
Einwirkung von Jodmethyl auf Phenolphtaleïn-Benzylamid.

Auch die Benzylaminverbindung enthält zwei Hydroxylgruppen; es wurde versucht, zwei Methylgruppen einzuführen und so zu dem Dimethyläther von Phenolphtaleïn-Benzylamid zu gelangen. Der Versuch wurde auf folgende Weise ausgeführt:

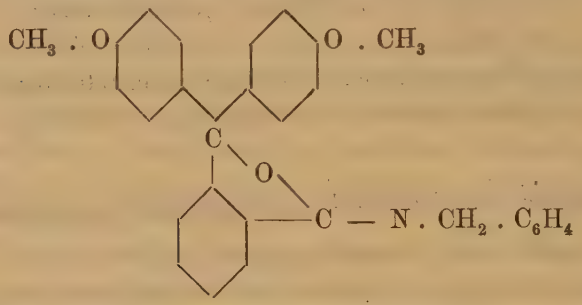
4,0 g Phenolphtaleïn-Benzylamid wurden in Holzgeistlösung mit 1,1 g Ätzkali einige Zeit gekocht und sodann nach dem Erkalten etwa 3,0 g Jodmethyl zugefügt. Nach mehrstündigem Kochen am Rückflusskühler wurde mit Wasser verdünnt, etwas Ätzkali zugesetzt und der in weissen Flocken abgeschiedene Äther auf einem Filter gesammelt; beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt man erst nach längerem Stehen ein weisses Krystallmehl vom Schmelzpunkt 146°.

Die Reaktion erfolgt unter Bildung von Jodkalium und Wasser nach folgender Gleichung:





Der Analyse nach zu schliessen, käme dem Dimethyläther von Phenolphtalëin-Benzylamid folgende Formel zu:



Die Analyse hatte folgendes Resultat:

0,1819 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 15° und 727 mm Barometerstand 5,8 ccm Stickstoff.

Berechnet: Gefunden:

für die Formel $C_{29}H_{24}O_3N$:

$N = 3{,}22\,\%$. $N = 3{,}5\,\%$.

Berechnet für die Formel $C_{29}H_{24}O_3N$ sind:

$C = 80{,}18\,\%$; $H = 5{,}52\,\%$.

0,1462 g Substanz gaben 0,4304 g CO_2 u. 0,0758 g H_2O.

Gefunden wurde: $C = 80{,}28\,\%$; $H = 5{,}75\,\%$.

Einwirkung von α-Naphthylamin auf Phenolphtalëin.

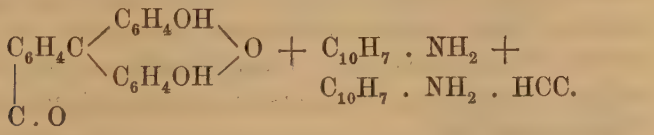
5,0 g Phenolphtalëin wurden mit 10,0 g α-Naphtylamin und 5,0 g salzsaurem Salz in einer Einschlussröhre vier Stunden auf 240° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde unter Erwärmen in absolutem Alkohol gelöst, der letztere abdestilliert und das überschüssige α-Naphtylamin durch Wasserdampf abgetrieben. Da aber auf diese Weise der harzige Rückstand nicht vollständig von α-Naphthyl-

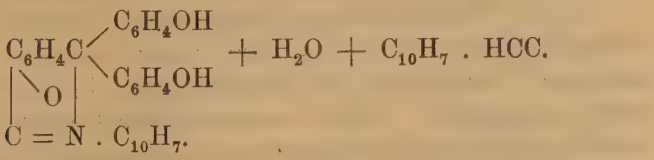
amin zu befreien war, wurde derselbe mehrere Mal mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, bis der stechende Geruch nach α-Naphtylamin verschwunden war. Der stark gefärbte Rückstand wurde nun zur weiteren Reinigung einige Stunden in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht, das fast farblose Filtrat eingeengt und mit Wasser gefällt.

Der ausgeschiedene Niederschlag wurde durch Zusatz von Natronlange gelöst, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und das Filtrat nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Nach dem Trocknen wurde der Niederschlag in absolutem Alkohol gelöst und zur Krystallisation gebracht. Nach wiederholtem Umkrystallisieren erhielt man weisse, nadelförmige Krystalle, die selbst über 300° erhitzt, nicht zum Schmelzen gebracht werden konnten.

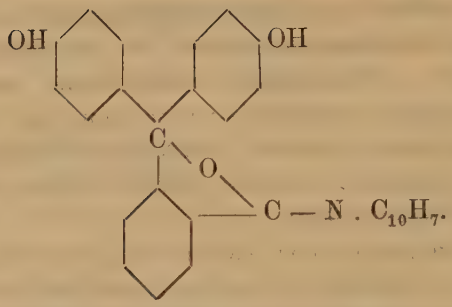
Der Körper ist in absolutem Alkohol löslich, schwer in Äther, und giebt mit konzentrierter Schwefelsäure Orangefärbung. In verdünnter Natronlauge ist derselbe mit schwacher Rosafärbung löslich, die Färbung verschwindet aber sowohl beim Kochen wie bei längerem Stehen.

Die chemische Umsetzung erfolgt unter Wasseraustritt nach folgender Gleichung:





Dem erhaltenen Phenolphtaleïn-α-Napthylamid $C_{30}H_{21}O_3N$ dürfte nach der Analyse folgende Formel zukommen:



Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1448 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 18° und 745 mm Barometerstand 4,2 ccm Stickstoff.

Berechnet: Gefunden:

für die Formel $C_{30}H_{21}O_3N$:

$N = 3{,}16\,\%$. $N = 3{,}28\,\%$.

Berechnet für die Formel $C_{30}H_{21}O_3N$ sind:

$C = 81{,}26\,\%$. $H = 4{,}74\,\%$.

0,1072 g Substanz gaben 0,3191 CO_2 und 0,0479 H_2O.

Gefunden wurde: $C = 81{,}17\,\%$ und $H = 4{,}96\,\%$.

Einwirkung von Jodmethyl auf Phenolphtalëin-α-Napthylamid.

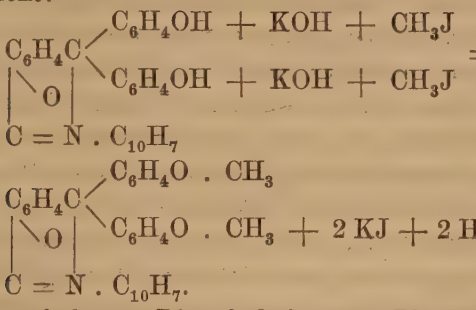
Da das Phenolphtalëin-α-Naphtylamid zwei Hydroxylgruppen enthält, wurde versucht, den Wasserstoff derselben durch zwei Methylgruppen zu ersetzen, um so zu dem Dimethyläther von Phenolphtalëin-α-Naphtylamid zu gelangen. Der Versuch wurde auf folgende Weise ausgeführt:

5,0 g Phenolphtalëin-α-Naphtylamid wurden in Holzgeistlösung mit 1,3 g Ätzkali einige Zeit gekocht und dem Filtrat nach dem Erkalten etwa 3,7 g Jodmethyl zugegeben. Nach mehrstündigem Kochen am Rückflusskühler wurde nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und etwas Ätzkali zugefügt. Man erhielt einen weissen, flockigen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde.

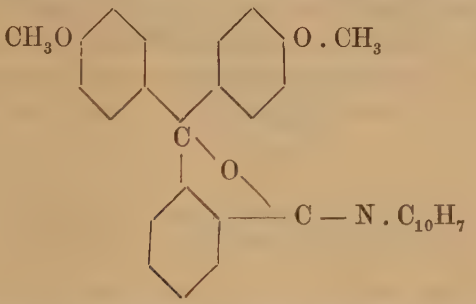
Der Dimethyläther stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar, vom Schmelzpunkt 269°.

Dasselbe ist in absolutem Alkohol ziemlich schwer löslich und mit verdünnter Natronlauge schwer verseifbar.

Der chemische Vorgang ist durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Dem erhaltenen Dimethyläther von Phenolphtalëin-α-Naphtylamid dürfte nach der unten ausgeführten Analyse folgende Zusammensetzung zukommen.



Die Analyse ergab folgende Zahlen 0,1353 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 19° und 741 mm Barometerstand 3,8 mm Stickstoff.

Berechnet: Gefunden:

für die Formel $C_{32}H_{25}O_3N$:

$N = 2{,}97\,\%$. $N = 3{,}14\,\%$.

Berechnet für die Formel $C_{32}H_{25}O_3N$ sind:

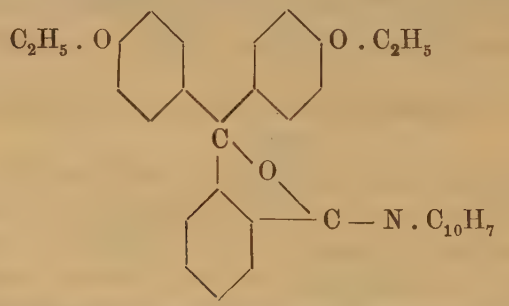
$C = 81{,}52\,\%$. $H = 5{,}3\,\%$.

0,1187 g Substanz gaben 0,3555 CO_2 und 0,0594 H_2O.

Gefunden wurde: $C = 81{,}67\,\%$; $H = 5{,}56\,\%$.

Einwirkung von Jodäthyl auf Phenolphtaleïn-α-Naphtylamid.

3,0 g Phenolphtaleïn-α-Naphtylamid wurden in alkoholischer Lösung mit 1,0 g Ätzkali einige Zeit gekocht und nach dem Erkalten etwa 2,5 g Jodäthyl zugegeben. Die Flüssigkeit wurde darauf mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht und nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, darauf noch etwas Ätzkali zugegeben, und der in weissen Flocken abgeschiedene Äther abfiltriert und nach dem Trocknen aus nicht zu stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt schwach-rötlich-weisse oktaëdrische Krystalle vom Schmelzpunkt 214°. Der chemische Vorgang verläuft analog dem schon beschriebenen Dimethyläther und dürfte dem Diäthyläther von Phenolphtaleïn-α-Naphtylamid folgende Formel zukommen, wie auch die ausgeführte Analyse ergab:



0,1554 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 20° und 737 mm Barometerstand 4,2 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für die Formel $C_{34}H_{29}O_3N$:	
N = 2,805 %	N = 2,99 %

Berechnet für die Formel $C_{34}H_{29}O_3N$ sind:

C = 81,76 %. H = 5,81 %.

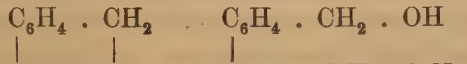
0,1366 g Substanz gaben 0,4089 CO_2 und 0,0759 H_2O.

Gefunden wurde: C = 81,63 %; H = 6,17 %.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenolphtaleïn.

V. Meyer und F. Münchmeyer[1]) haben die Beobachtung gemacht, dass Phenylhydrazin ähnlich auf die Lactone einwirkt wie Aldehyde und Ketone. W. Wislicenus[2]), welcher die Reaktion von Phtalid genauer verfolgte, konstatierte indessen, dass diese Verbindungen abweichend von den Aldehyden und Ketonen, nicht unter Wasseraustritt mit Phenylhydrazin reagieren, sondern dass sie mit denselben Additionsprodukte bilden, welche durch Erwärmen mit Säuren oder Alkalien in ihre Komponenten gespalten werden können.

Da das Fluoran[3]) auch zu den Lactonen gehört, so schien es von einigem Interesse zu sein, das Verhalten gegen Phenylhydrazin beim längeren Erwärmen auf dem Wasserbad, kennen zu lernen, wie Richard Meyer und Saul in ihrer Abhandlung über Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diphenylphtalid und Fluoran gezeigt haben. Phtalid verbindet sich mit Phenylhydrazin beim Erwärmen auf dem Wasserbade; es findet aber keine Wasserabspaltung statt, sondern man erhält ein Additionsprodukt von Phtalid mit Phenylhydrazin.



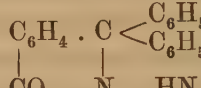
Phtalid. Hydrazid des Phtalids.

Beim Fluoran konnte bei der Siedetemperatur des Phenylhydrazins leicht eine Einwirkung erzielt werden. Man erhält unter Wasserabspaltung das Hydrazon von Fluoran.

---

1) Ber. 26 [88].
2) Ber. 20 [401].
3) Ber. d. d. chem. Gesellschaft 26 [1271].

Es wurde nun auch das Verhalten von Diphenylphtalid[1]) gegen Phenylhydrazin untersucht. Hier zeigte sich, dass die beiden Körper bei Wasserbadtemperatur nicht aufeinander einwirken. Es wurde nun Diphenylphtalid mit Phenylhydrazin einige Stunden im schwachen Sieden erhalten. Nach dem Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer zähen Masse, aus welcher nach der Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins mit Wasserdampf, das Hydrazon des Diphenylphtalids



in feinen Krystallnadeln erhalten werden konnte.

Beides sind farblose krystallinische Körper, welche mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisenchlorid die Bülowsche[2]) Reaktion geben.

Da die Bildung dieser Körper, welche wie die aller Hydrazone unter Wasseraustritt erfolgt, insofern interessant ist, als das Phtalid ohne Wasserabspaltung mit Phenylhydrazin ein Additionsprodukt bildet, so wurde das Verhalten von Phenolphtaleïn gegen Phenylhydrazin einer Untersuchung unterworfen. Es wurde dabei gefunden, dass beide Körper sich bei der Siedetemperatur von Phenylhydrazin unter Wasseraustritt zu dem Hydrazon von Phenolphtaleïn vereinigen. Es wurde auf folgende Weise verfahren:

10,0 g Phenolphtaleïn wurden mit 40,0 g Phenylhydrazin und 20,0 g salzsaurem Salz ungefähr sechs Stunden im Ölbade auf 200° erhitzt, dann das überschüssige Phenylhydrazin mit Wasserdampf entfernt und der Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen. Der letztere wurde dann mit absolutem Alkohol extrahiert,

---

1) Ber. d. deutsch. chemisch. Ges. 26 [1271].
2) Ann. d. Chem. 236 [195].

zur Entfärbung die alkoholische Lösung einige Stunden mit Tierkohle gekocht und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhielt man schwach-rötlich gefärbte Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 293°.

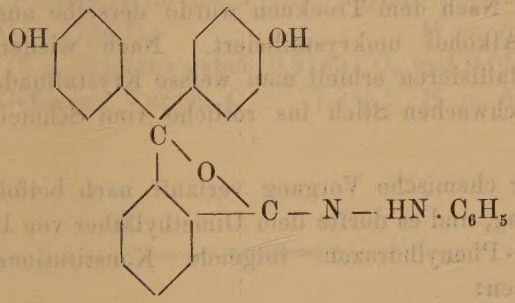
Der Körper ist schwer löslich in absolutem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser; mit verdünnter Natronlauge entsteht schwache Rotfärbung, die aber beim Kochen vollständig verschwindet, mit konzentrierter Schwefelsäure tritt Orangefärbung auf.

Der chemische Vorgang findet unter Wasseraustritt nach folgender Gleichung statt:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \,.\, C < \begin{array}{l} C_6H_4 \,.\, OH \\ C_6H_4 \,.\, OH \end{array} > O \\ | \\ C \,.\, O \end{array} + H_2N - HN \,.\, C_6H_5$$

$$= \begin{array}{l} C_6H_4C < \begin{array}{l} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \end{array} \\ | \quad\quad | \\ CO - N - H \,.\, N \,.\, C_6H_5. \end{array} + H_2O$$

Dem erhaltenen Phenolphtalëin - Phenylhydrazon dürfte folgende Formel, die auch durch die Analyse bestätigt wurde, zukommen:



Die Analyse hatte folgendes Resultat:

0,1352 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 16° und einem Barometerstand von 739 mm, 8,4 ccm Stickstoff.

Berechnet: Gefunden:

für die Formel $C_{26}H_{20}O_3N_2$:

N = 6,86 %. N = 7,03 %.

Berechnet für die Formel $C_{26}H_{20}O_3N_2$ sind:

C = 76,47 %. H = 4,9 %.

0,1933 g Substanz gaben 0,5424 CO_2 und 0,0905 H_2O.

Gefunden wurde: C = 76,51 %; H = 5,2 %.

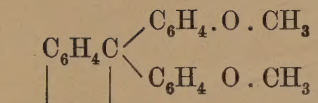
Einwirkung von Jodmethyl auf Phenolphtalëin-Phenylhydrazon.

Da auch die Phenolphtalëin-Phenylhydrazon-Verbindung zwei Hydroxylgruppen enthält, wurde versucht, den Dimethyläther zu erhalten. Der Versuch wurde auf folgende Weise ausgeführt:

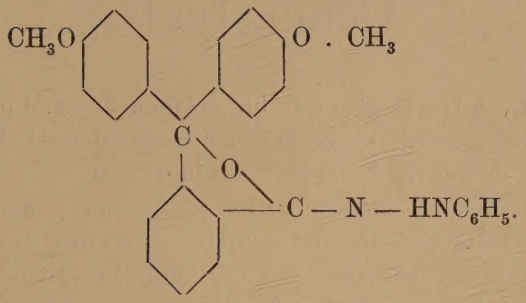
5,0 g Phenolphtalëin-Phenylhydrazon wurden in Holzgeistlösung mit 1,5 g Ätzkali einige Zeit gekocht und sodann nach dem Erkalten dem Filtrat etwa 4,0 g Jodmethyl zugegeben. Nachdem die Flüssigkeit am Rückflusskühler einige Stunden gekocht war, wurde nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, etwas Ätzkali zugegeben und der Äther in weissen Flocken erhalten. Nach dem Trocknen wurde derselbe aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Nach wiederholtem Umkrystallisieren erhielt man weisse Krystallnadeln mit einem schwachen Stich ins rötliche vom Schmelzpunkt 228°.

Der chemische Vorgang verläuft nach beifolgender Gleichung, und es dürfte dem Dimethyläther von Phenolphtalëin-Phenylhdrazon folgende Konstitutionsformel zukommen:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \,.\, C \begin{cases} C_6H_4 \,.\, OH + KOH + CH_3J \\ C_6H_4 \;\; OH + KOH + CH_3J \end{cases} \\ \;\;| \qquad\quad | \\ CO - N - HN \,.\, C_6H_5. \end{array} =$$



$$+ 2KJ + 2H_2O.$$



Dimethyläther von Phenolphtaleïn-Phenylhydrazon.

Die Analyse hatte folgendes Resultat:

0,1144 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 16° und 747 mm Barometerstand 6,6 ccm Stickstoff.

Berechnet: Gefunden:

für die Formel $C_{28}H_{24}N_2O_3$:

$N = 6{,}41\,\%$. $N = 6{,}6\,\%$.

Berechnet für die Formel $C_{28}H_{24}N_2O_3$ sind:

$C = 77{,}06\,\%$. $H = 5{,}5\,\%$.

0,1118 g Substanz gaben 0,3165 CO_2 und 0,0566 H_2O.

Gefunden wurden $C = 77{,}2\,\%$; $H = 5{,}62\,\%$.

Lebenslauf.

Ich, Albert Fuchs, bin geboren am 4. Juni 1869 in Bretten, Baden, als Sohn des Weinhändlers Heinrich Fuchs daselbst, evangelischer Confession.

Ich besuchte zuerst die Volksschule, dann die höhere Bürgerschule und erhielt im Herbst 1885 das Reifezeugnis zum einjährig-freiwilligen Dienst vom Realgymnasium in Karlsruhe. Nach einer dreijährigen Lehrzeit bestand ich im Frühjahr 1889 das pharmazeutische Gehülfenexamen und bezog nach einer dreijährigen Konditionszeit im Frühjahr 1892 die Universität Erlangen, wo ich Herbst 1893 die pharmazeutische Approbationsprüfung bestand. Nach weiterem zweijährigem Studium der Chemie und Ausführung vorliegender Dissertationsarbeit bestand ich am 30. Juli 1895 die mündliche Promotionsprüfung und wurde an diesem Tage von der philosophischen Fakultät (Sektion II) der Universität Erlangen zum Doktor promoviert.